

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 56-133028
 (43)Date of publication of application : 17.10.1981

(51)Int.Cl.

 B01J 20/26
 B01J 20/10
 // A41B 17/00
 A61L 15/00
 C09K 17/00

(21)Application number : 55-036845

(71)Applicant : NIPPON SHOKUBAI KAGAKU KOGYO CO LTD

(22)Date of filing : 25.03.1980

(72)Inventor : TSUBAKIMOTO TSUNEO
 SHIMOMURA TADAO
 IRIE YOSHIO
 MASUDA YOSHIHIKO

(54) COMPOSITION OF WATER ABSORBENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the titled composition excellent in workability in preparing a sheet and excellent in water-absorbing ability by a method wherein a water-growth resin powder of a cross-linked structure is mixed with a specified hydrophobic, extremely fine particulate silica at a specified ratio.

CONSTITUTION: The water absorbent is the mixture of (A): the water-growth resin of the cross-linked structure such as a cross-linked material of starch-acrylate graft polymer or the like and (B): the hydrophobic, extremely fine particulate silica having an average particle size of not larger than 0.05μ and a specific surface area of not smaller than about $50m^2/g$ (measured by Brunauer-Emmett-Teller, equation method), the mixing ratio being 100pts.wt. of the resin to 0.05W5pts.wt. of the silica. The water absorbent can be used for preparing water-absorbing sheets without occurrence of reduction in the workability due to sticking phenomenon arising from the absorption of moisture, can be scattered in a predetermined amount and has an excellent water-absorbing ability.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開
 ⑪ 公開特許公報 (A) 昭56—133028

⑤Int. Cl.³
 B 01 J 20/26
 20/10
 // A 41 B 17/00
 A 61 L 15/00
 C 09 K 17/00

識別記号 庁内整理番号
 7203—4G
 7203—4G
 7149—3B
 6617—4C
 7003—4H

⑬公開 昭和56年(1981)10月17日
 発明の数 1
 審査請求 未請求

(全 5 頁)

④吸水剤組成物

②特 願 昭55—36845
 ②出 願 昭55(1980)3月25日
 ⑦発明者 樋本恒雄
 豊中市新千里北町2丁目10番4
 号
 ⑦発明者 下村忠生
 豊中市新千里西町2丁目9番11

号
 ⑦発明者 入江好夫
 芦屋市高浜町5番2棟323号
 ⑦発明者 増田善彦
 吹田市中の島町4番10号日本触
 媒化学工業株式会社川面寮内
 ⑦出願人 日本触媒化学工業株式会社
 大阪市東区高麗橋5丁目1番地
 ⑭代理 人 山口剛男

明細書

1. 着明の名称

吸水剤組成物

2. 特許請求の範囲

- 架橋構造を有する水溶性樹脂(A)粉体と半
均粒子径が0.05μ以下で且つブルナウア
・エメット・テーラー(Brunauer, Emmett,
Teller)法により測定された比表面積が約
50m²/g以上の疎水性超微粒子状シリカ(B)
とからなり、(A)100重量部に対して(B)0.05
~5重量部の混合比率であることを特徴とする
吸水剤組成物。
- 架橋構造を有する水溶性樹脂(A)がデンブ
ンーアクリル酸塩グラフト重合体架橋物、ポ
リアクリル酸塩架橋物、アクリル酸塩ーアク
リル酸エステル共重合体架橋物、アクリル酸
エステルー酢酸ビニル共重合体架橋物のケン
化物、アクリル酸塩ーアクリルアミド共重合
体架橋物及びポリアクリロニトリル架橋物の

加水分解物からなる群より選ばれた1種又は
2種以上である特許請求の範囲才1項の吸水
剤組成物。

3. 説明の詳細な説明

本発明は吸水剤組成物に関するものである。
さらに詳しくは、粉体状吸水剤として用いる
場合に、粉体としての流动性が良好で、吸湿
による粘着性に因る作業性の低下もなく、
しかも吸水、保水性にも優れた吸水剤組成物
に関するものである。

従来、生理用や紙おむつ等の衛生材料、農
業用保水剤などに水溶性樹脂を一構成物
として用いる試みがなされている。衛生材料
分野に用いられる場合、水溶性樹脂はシート
状に成形されて用いられることが多い。成
形方法としては粉体状の水溶性樹脂を2枚
の吸收紙の間にさしこんだのりプレスを行
なつて吸収シートとする方法、液状のバルブ
と混合する方法、さらには液状のバルブと水
溶性樹脂の混合物を吸収紙あるいは不織布

の間にはさみこんだのちプレスを行なつて吸収シートとする方法などがある。また農園芸用保水剤として用いる場合は、水膨潤性樹脂粉体を手まきあるいは粉吹布液により土糞、砂等にまいたのラスコップ、紙、耕運機等により混合して用いる事が行なわれている。粉体状の水膨潤性樹脂を用いて衛生材料用の吸収シートを成形する場合、定量供給機、混合機、散布装置、乾式抄紙機、ロール型プレス機などを用いて取り扱う場合が多い。この吸水膨潤性樹脂は大気中の湿気を吸収して粉体粒子が粘着性をおびるため、粒子どうしが粘着して粉体の一部又は全部が塊状となつて流动性を失なつたり、使用する機械の表面や接触部に付着するなどのトラブルが生じやすい。また農園芸用保水剤として使用する場合にも、土糞や砂と混合する時に水膨潤性樹脂が各機械に付着したり、土糞などの水分をすぐ吸収して分散混合する前に塊状となる傾向がある。このような吸収による粒子どうしや機械への粘着を防止する方法がいくつか考案されている。このような方法の一つとして水

- 3 -

という。)により測定された比表面積が約 $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の吸水性超微粒子状シリカ(B)とからなり、(A)1.00重量部に対して(B)0.05~5重量部の混合比率であることを特徴とするものである。

本発明において使用される架橋構造を有する水膨潤性樹脂(A)は、共有結合又はイオン結合等により分子間に架橋構造を有している合成又は半合成の高分子である。このような架橋構造を有する水膨潤性樹脂(A)としては、デンプンアクリル酸塩グラフト重合体架橋物、ポリアクリル酸塩架橋物、アクリル酸塩-アクリル酸エステル共重合体架橋物、アクリル酸エステル-酢酸ビニル共重合体架橋物のケン化物、アクリル酸塩-アクリルアミド共重合体架橋物及びポリアクリロニトリル架橋物の加水分解物などからなる様より選ばれた1種又は2種以上が好ましい。

これらの共重合体架橋物あるいは共重合体架橋物の加水分解物は、公知の方法により得られたものや市販のものを用いることができる。

このような架橋構造を有する水膨潤性樹脂(A)の

膨潤性樹脂の粉体の表面を吸水性物で覆う表面処理を施すことにより吸湿性そのものを少なくして粉体の流动性を保つ方法が提案されているが、この様な方法では吸水剤として使用した時に吸水速度が急速に小さくなつてしまつ。また、粉体の流动性を保つために粉体を顆粒状に成型したり、あるいは分級して微粉状のものを取りのぞく方法では、複雑な工程を必要とし、しかも微粉状のものを取りのぞく場合には歩留まりが悪くなる。

本発明者らは、従来知られている水膨潤性樹脂の有している上記の如き問題を解決すべく観察研究を重ねた結果、架橋構造を有する水膨潤性樹脂粉体と特定の吸水性超微粒子状シリカとを特定比率で混合して得られる吸水剤組成物が、上記の如き問題点を解決し、しかもすぐれた吸水能を有する事を見出して本発明を完成するに至つた。

即ち本発明の吸水剤組成物は、架橋構造を有する水膨潤性樹脂(A)粉体と平均粒子径が0.05μ以下で目づブルナウラー・エメット・テラー(Brunauer, Emmett, Teller)法(以下、BET法

- 4 -

粉体としては、粒子径が通常10メッシュ以下のものが用いられる。粉碎の方法及び装置としては、従来公知の方法及び装置を適宜用いることができる。

本発明に用いられる吸水性超微粒子状シリカ(B)は、表面のシラノール基をジメチルジクロルシラン等と反応させてアルキル基を導入して吸水化された、平均粒子径が0.05μ以下で且つBET法による比表面積が約 $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上のものである。

平均粒子径が0.05μを超えたりBET法による比表面積が $50\text{ m}^2/\text{g}$ 未満の時には、得られる吸水剤組成物の吸湿条件下での流动性の保持が不充分となる。

架橋構造を有する水膨潤性樹脂(A)粉体と吸水性超微粒子状シリカ(B)との混合比率は、該水膨潤性樹脂(A)粉体1.00重量部に対して吸水性超微粒子状シリカ(B)0.05~5重量部、好ましくは0.1~2重量部の比率である。吸水性超微粒子状シリカ(B)の量が0.05重量部未満のときは、充分な効果が得られない。また5重量部を超えるときには、

添加量に見合つた効果が得られないだけでなく、混合率の発生や吸水速度の低下が起こる。

架橋構造を有する水溶性樹脂(A)粉体と液体性微粒子状シリカ(B)とを混合するには、公知の方法及び装置を用いることができるが、混合するに従つて流动性が向上するため比較的短時間に充分混合を行うことができる。

このようにして得られた本発明の吸水剤組成物は、架橋構造を有する水溶性樹脂(A)粉体の粒子表面に液体性微粒子状シリカ(B)が均一に、しかも比較的小ない量付着しており、そのため吸湿条件下に放置しても、吸湿はするが粒子どうしや懸液等への粘着はほとんどない。

本発明の吸水剤組成物を衛生材料用の吸収剤として用いると、吸収シート作成時に吸湿による粘着のための作業性の低下がなく、定着散布が容易となる。しかも、水溶性樹脂(A)粉体と液体性微粒子状シリカ(B)との特定の組合わせにより、水性物質と接した時に“ままで”になるのを防止して初期吸収性が向上する利点も有している。また、

- 7 -

R-972'（日本エアロジル製、液体性シリカ、平均粒子径0.016μ、BET法による比表面積120±30m²/g）3gとを卓上型ニーダーで5分間混合して吸水剤組成物(I)を調製した。なお吸水剤組成物(I)の粒度分布は次の通りであつた。

| | |
|-------------|-----------|
| 4.8 メッシュ以上 | 2.2.2 重量% |
| 4.8～1.00 | 3.0.5 * |
| 1.00～2.00 | 2.7.7 * |
| 2.00 メッシュ以下 | 1.9.6 * |

吸水剤組成物(I)5gを径が10mmのステンレス製円筒状容器の底面に均一にひろげ、20℃、相対湿度65%の条件下に存置して流动性およびステンレスに対する粘着性を調べた。この結果を表1表に示した。また、調製後の吸水剤組成物(I)0.2gを不織布製のティーバッグ式袋(40mm×150mm)に均一に入れ、0.9重量%食塩水に浸没し、3分後及び5分後の直暈をそれぞれ測定した。ティーバッグ式袋のみを浸没した場合の吸収直暈をプランクとし、次式に従

葉園用の保水剤として用いた場合でも、水分を含んだ土質や沙との混合時に塊状となる事が少くなり、葉園用保水剤として有効な効果を発揮する。

本発明の吸水剤組成物に対して特開昭52-59086号結明はポリアクリル酸ナトリウムやサンサンガムの様な非架橋の水溶性高分子物質を、液体性微粒子状シリカと比較的少量化して、吸水剤組成物に対して10～20%重量（実施例では10%重量）という多量の無機系微粒子物中に分散させて吸収能を向上させることを目的としたものであり、従つて、架橋構造を有する水溶性樹脂(A)粉体と比較的少量の液体性微粒子状シリカ(B)とを組合せることにより吸水剤組成物の流动性及び粘着性を改良した本発明とは、本質的に異なるものである。

以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明の範囲がこれらの実施例により限定されるものではない。

実施例 1

市販のデンブン-アクリル酸ナトリウムグラフト重合体銀粉物粉体（「サンクエットI-300」三洋化成工業社製）1000gと「アエロジル（AEROSIL）

- 8 -

つて吸水剤組成物の膨脹倍率を求めた。この結果を表1表に示した。

$$\text{膨脹倍率} = \frac{\text{吸収直暈}(g) - \text{プランク}(g)}{\text{吸水剤組成物の重量}(g)}$$

なお、比較のため「アエロジル（AEROSIL）R-972」を添加しないデンブン-アクリル酸ナトリウム・グラフト重合体銀粉物粉体のみを比較吸水剤(I)として粉体の流动性、粘着性、及び膨脹倍率を測定して表1表に示した。表1表に示した如く吸水剤組成物(I)は吸湿条件下に於ても流动性を長時間保持し、金属面に対する付着もほとんどなかつた。また吸水剤組成物(I)を吸湿した砂と混合しても塊状とならず、均一に混合できた。比較吸水剤(I)を同様に吸湿した砂と混合すると、塊状となる部分が生じ、分散性が悪かつた。

実施例 2

アクリル酸ナトリウム6.5.8g、アクリル酸21.6g、グリセリン0.7g、過硫酸アンモニウム0.05g、硫酸ナトリウム0.05g、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル1g及び

- 9 -

水132gからなる混合物を40℃に加熱して静置状態で水溶液重合を行なつた。得られた含水ゲルを細かく細断し、200℃で乾燥し、粉砕してポリアクリル酸部分ナトリウム塩架橋物の粉体を得た。このポリアクリル酸部分ナトリウム塩架橋物粉体1000gと「QUISO NR50」(フライデルフィアクト社製、吸水性充てんシリカ、平均粒子径0.015μ、BET法による比表面積 $150\text{ m}^2/\text{g}$)7gとを、実施例1と同じ方法により混合して吸水剤組成物(1)とした。なお、吸水剤組成物(1)の粒度分布は次の通りであつた。

| | |
|-----------|---------|
| 48メッシュ以上 | 8.6 重量% |
| 48~100 | 35.6 " |
| 100~200 | 32.7 " |
| 200メッシュ以下 | 23.1 " |

吸水剤組成物(1)を用い、実施例1と同様にして粉体の流动性、粘着性及び膨潤倍率を測定し、表1-1に示した。

なお、比重のため「QUISO NR50」を添加し

- 11 -

このようにして得られた自己架橋型アクリル酸ナトリウム塩架橋物の粉体1000gと「アエロジル(AEROSIL)R17」(日本アエロジル社製、吸水性シリカ、平均粒子径0.018μ、BET法による比表面積 $110 \pm 30\text{ m}^2/\text{g}$)10gとを、実施例1と同じにして混合し、吸水剤組成物(1)とした。なお、吸水剤組成物(1)の粒度分布は次の通りであつた。

| | |
|-----------|---------|
| 48メッシュ以上 | 2.4 重量% |
| 48~100 | 19.1 " |
| 100~200 | 24.8 " |
| 200メッシュ以下 | 53.7 " |

この吸水剤組成物(1)を用いて実施例1と同様にして粉体の流动性、粘着性及び膨潤倍率を測定し、結果を表1-2に示した。表1-2に示したごとく、吸水剤組成物(1)は吸湿条件下でも良好な流动性の保持を示した。また、「アエロジル(AEROSIL)R17」を添加しないで、自己架橋型アクリル酸ナトリウム塩架橋物の粉体のみを比表面積 $150\text{ m}^2/\text{g}$ と

ないでポリアクリル酸部分ナトリウム塩架橋物粉体のみを比表面積 $150\text{ m}^2/\text{g}$ として同様の性能測定を行ない、結果を表1-2に示した。表1-2に示した如く、吸水剤組成物(1)は吸湿条件下でも粉体としての流动性を長時間保持し、流动性に対する付着がほとんどなかつた。また、吸水剤組成物(1)を吸湿したゆえに混合しても性状とならず、均一に混合できなかつた。比表面積 $150\text{ m}^2/\text{g}$ を同様に吸湿したゆえに混合すると、塊状となる部分が生じ、分散性が悪かつた。

実施例 3

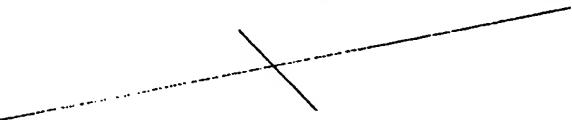
内容積1Lのセパラブルフラスコにノルマルヘキサン300ml、アクリル酸ナトリウム7.5モル%とアクリル酸2.5モル%とからなるアクリル酸塩系単量体の水溶液100g(モノマー濃度4.0重量%)、ソルビタンモノステアレート2g及び嗜酸性アンモン0.05gを入れ、混合して逆相懸滴させたのち清潔潔明下で攪拌しながら62℃に加熱し、逆相懸滴混合を行なつた。6時間後、生成した懸滴液を回収し、ノルマルヘキサンで洗浄したのち成形を実施した。

- 12 -

し、同様に性能測定を行なうと、粉体としての流动性の保持が短く、ステンレス容器への付着も多かつた。

実施例 4

アクリル酸ナトリウム7.0.5g、アクリル酸1.8g、ベンタエリスリトールトリアクリレート0.2g、嗜酸性アンモン0.05g、嗜酸性水素ナトリウム0.05g、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート1g及び水132gからなる混合物を40℃に加熱して静置状態で水溶液重合を行なつた。得られた含水ゲルを細かく細断し、200℃で乾燥し、粉砕してポリアクリル酸部分ナトリウム塩架橋物粉体を得た。このポリアクリル酸部分ナトリウム塩架橋物粉体1000gと「アエロジル(AEROSIL)R972」5gとを実施例1と同じにして混合し、吸水剤組成物(1)とした。吸水剤組成物(1)の粒度分布は次の通りであつた。



- 13 -

-166-

- 14 -

第 1 報

| 4.8 メッシュ以上 | 2.2.3 重合物 |
|-------------|-----------|
| 4.8 ~ 1.00 | 3.4.7 |
| 1.00 ~ 2.00 | 3.1.7 |
| 2.00 メッシュ以下 | 1.1.3 |

吸水剤組成物④を用い、実施例1と同様にして粉体の流动性、粘着性及び膨脹倍率を測定し、結果を表1様に示した。表1様に示したごとく、吸水剤組成物④は良好な流动性の保持を示した。また、比表面のため「アエロジル(AEROSIL)R 972」を添加しないで、ポリアクリル酸部分ナトリウム塩化物粉体のみを比表面吸水剤④として、同様に流动性、粘着性及び膨脹倍率を測定したところ、粉体の流动性の低下が早かつた。

| | 粉体の流动性及び粘着性 (20℃, 65%RH)(注1) | | | 0.9重曹水溶液による膨脹倍率 | |
|---------|---------------------------------|-------|-------|-----------------|-------|
| | 2時間後 | 20時間後 | 4日後 | 3分後 | 5分後 |
| | (重合物) | (重合物) | (重合物) | (重合物) | (重合物) |
| 吸水剤組成物① | ◎ | ◎ | ○ | 3.0 | 3.5 |
| 比表面吸水剤① | ○ | △ | × | 2.5 | 3.2 |
| 吸水剤組成物② | ◎ | ◎ | ○ | 4.0 | 4.2 |
| 比表面吸水剤② | △ | × | × | 3.7 | 4.2 |
| 吸水剤組成物③ | ◎ | ○ | ○ | 2.6 | 3.2 |
| 比表面吸水剤③ | △ | × | × | 2.3 | 3.1 |
| 吸水剤組成物④ | ◎ | ◎ | ○ | 4.4 | 4.4 |
| 比表面吸水剤④ | △ | △ | × | 4.2 | 4.4 |

(注1) 粉体の流动性及び粘着性の評価

◎流动性良好、ステンレス容器への付着なし

○液滴塊状、ステンレス容器へ僅かに付着

△塊状となり、ステンレス容器に少量付着

×塊状となり、ステンレス容器に全面付着

特許出願人 日本触媒化学工業株式会社

代理人 山口 利男